

Ispitivanje primjenjivosti konduktometrijske metode za mjerenje koncentracije kalijevog sulfata tijekom procesa šaržne kristalizacije hlađenja

Smoljan, Tina

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:725290>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom](#).

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-09**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ISPITIVANJE PRIMJENJIVOSTI KONDUKTOMETRIJSKE
METODE ZA MJERENJE KONCENTRACIJE KALIJEVOG
SULFATA TIJEKOM PROCESA ŠARŽNE KRISTALIZACIJE
HLAĐENJEM

ZAVRŠNI RAD

TINA SMOLJAN
Matični broj: 1389

Split, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

ISPITIVANJE PRIMJENJIVOSTI KONDUKTOMETRIJSKE
METODE ZA MJERENJE KONCENTRACIJE KALIJEVOG
SULFATA TIJEKOM PROCESA ŠARŽNE KRISTALIZACIJE
HLAĐENJEM

ZAVRŠNI RAD

TINA SMOLJAN
Matični broj: 1389

Split, rujan 2023.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

INVESTIGATION OF APPLICABILITY OF THE
CONDUCTOMETRIC METHOD FOR MEASURING THE
CONCENTRATION OF POTASSIUM SULFATE DURING THE
BATCH COOLING CRYSTALLIZATION

BACHELOR THESIS

TINA SMOLJAN

Parent number: 1389

Split, September 2023

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet
Prijediplomski studij Kemijske tehnologije, smjer Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Mentor: izv. prof. dr. sc. Marija Čosić

**ISPITIVANJE PRIMJENJIVOSTI KONDUKTOMETRIJSKE METODE ZA MJERENJE
KONCENTRACIJE KALIJEVOG SULFATA TIJEKOM PROCESA ŠARŽNE
KRISTALIZACIJE HLAĐENJEM**

Tina Smoljan, 1389

Sažetak:

Cilj ovog rada bio je ispitati primjenjivost konduktometrijske metode za mjerenja koncentracije kalijevo sulfata tijekom njegove kristalizacije hlađenjem. U prvom dijelu rada izrađene su baždarne krivulje, tj. prikazana je ovisnost električne provodnosti, κ , o koncentraciji otopina kalijevo sulfata, c , u području od 0,40 do 0,72 mol dm⁻³ pri zadanim temperaturama, T , u području od 35 do 15 °C. Iz rezultata je uočeno da provodnost raste s porastom koncentracije i temperature otopine kalijevo sulfata. Kako bi se olakšala primjena ove metode te definirala ovisnost provodnosti o koncentraciji i temperaturi pristupilo se izradi korelacijske jednadžbe oblika: $\kappa = K \cdot c^a \cdot T^d$. Eksponenti jednadžbe procijenjeni su metodom tzv. modificirane linearne regresije kojom se iz ovisnosti $\kappa = k_1 \cdot c^a$ (tj. $\log \kappa = a \log c + \log k_1$) odredila prvo vrijednost eksponenta a pri konstantnim vrijednostima temperature, a potom je definirana i vrijednost eksponenta d iz relacije $\kappa = k_2 \cdot T^d$, pri konstantnim vrijednostima koncentracije. Nakon određivanja vrijednosti eksponenta a i d , vrijednost konstante proporcionalnosti K određena je izjednačavanjem korelacijske jednadžbe s eksperimentalno izmjerenim vrijednostima provodnosti te je dobiven konačan oblik korelacijske jednadžbe: $\kappa = 35,57 \cdot c^{0,8475} \cdot T^{0,453}$. Kako bi se odredila točnost i preciznost primijenjene metode, izvedena jednadžba je korištena za izračunavanje poznatih koncentracija otopina na temelju izmjerenih vrijednosti električne provodnosti i temperature. Ova ispitivanja su pokazala da je primijenjena konduktometrijska metoda uz korištenje izvedene baždarne jednadžbe umjereno točna.

U drugom dijelu rada konduktometrijska metoda, uz primjenu korelacijske jednadžbe, je korištena za određivanje koncentracije otopine kalijevo sulfata tijekom njegove prekrystalizacije iz matične otopine zasićene pri 30 °C hlađenjem do 15 °C. Iz dobivene krivulje procijenjeno je područje metastabilne zone te temperatura nukleacije koje blago odstupaju od one određene vizualno.

Ključne riječi: konduktometrija, kalijev sulfat, koncentracija, šaržna kristalizacija

Rad sadrži: 39 stranica, 16 slika, 8 tablica, 16 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

1. doc. dr. sc. Ivona Nuić	predsjednica
2. doc. dr. sc. Antonija Čelan	član
3. izv. prof. dr. sc. Marija Čosić	mentor

Datum obrane: 22. 9. 2023.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Undergraduate study of Chemical Technology, orientation Chemical Engineering

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Supervisor: Marija Ćosić, PhD, Associate Prof.

INVESTIGATION OF APPLICABILITY OF THE CONDUCTOMETRIC METHOD FOR MEASURING THE CONCENTRATION OF POTASSIUM SULFATE DURING THE PROCESS OF BATCH COOLING CRYSTALLIZATION

Tina Smoljan, 1389

Abstract:

The aim of this research was to examine the applicability of the conductometric method for measuring the concentration of potassium sulfate solution during crystallization by cooling. In the first part of the research, calibration curves, i.e. the dependence of the conductivity, κ , on the concentration of potassium sulfate solutions, c , in the range from 0.40 to 0.72 mol dm⁻³ at given temperatures, T , in the range from 35 to 15 °C were created. From the results, it was observed that the conductivity increases with the increase in the concentration and temperature of the potassium sulfate solution, and in order to facilitate the application of this method, a correlation equation was developed to express the dependence of the conductivity on the concentration and temperature of the form: $\kappa = K \cdot c^a \cdot T^d$. The exponents of the equation were estimated using the so-called modified linear regression, which first determined the value of the exponent a from the dependence $\kappa = k_1 \cdot c^a$ ($\log \kappa = a \log c + \log k_1$) at constant temperature values, in the given temperature range, and then defined the value of the exponent d from the relation $\kappa = k_2 \cdot T^d$ at constant concentration values in the given concentration range. After determining the value of the exponents a and d , the value of the proportionality constant K was determined by equating the correlation equation with the experimentally measured conductivity values, which resulted in the final form of the equation: $\kappa = 35.57 \cdot c^{0.8475} \cdot T^{0.453}$ which indicates that the conductivity depends more on the concentration rather than temperature. In order to determine the accuracy and precision of the applied method, the derived equation was used to calculate the known concentrations of solutions based on the measured values of conductivity and temperature. These tests showed that the applied conductometric method with the use of the correlation equation is moderately reliable. In the second part of the research, the conductometric method with the application of the correlation equation, was used to determine the concentration of the potassium sulfate solution during its recrystallization from the mother solution saturated at 30 °C by cooling to 15 °C. From the obtained concentration curve, the region of the metastable zone and the nucleation temperature were estimated and those values slightly deviate from those determined visually.

Keywords: conductometry, potassium sulphate, concentration, batch crystallization

Thesis contains: 39 pages, 16 figures, 8 tables, 16 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

- | | |
|-------------------------------------|--------------|
| 1. Ivona Nuić, PhD, Asst. Prof. | chair person |
| 2. Antonija Čelan, PhD, Asst. Prof. | member |
| 3. Marija Ćosić, PhD, Assoc. Prof.. | supervisor |

Defence date: 22nd September 2023

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

Završni rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marije Čosić, u razdoblju od ožujka do rujna 2023. godine.

Srdačno zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Mariji Čosić na uloženom strpljenju i savjetima tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela ovog rada, kao i na korisnim sugestijama pri pisanju istog. Za pomoć pri izvedbi eksperimenta zahvaljujem također doc. dr. sc. Antoniji Čelan.

Ovaj rad posvećujem svima koji su mi pomogli tijekom pisanja istog, davali nesebičnu podršku te imali veliko povjerenje u mene.

Tina

ZADATAK

1. Na prijenosnom konduktometru WTW LF 325 primjenom standarda za provodnost (otopina 0,1 mol KCl), izmjeriti konstantu konduktometrijske ćelije pri 25 °C.
2. Pripraviti vodene otopine kalijevog sulfata zadanih koncentracija u rasponu od 0,40 do 0,72 mol dm⁻³ te u svakoj pojedinoj izmjeriti specifičnu električnu provodnost pri zadanim temperaturama u rasponu od 35 do 15 °C. Mjerenja provodnosti provoditi tijekom sniženja i povećanja temperature otopine, tj. silazno i uzlazno.
3. Izraditi baždarne krivulje, tj. grafički prikazati ovisnost specifične električne provodnosti o koncentraciji kalijevog sulfata pri temperaturama otopine od 35, 30, 25, 20 i 15 °C. Metodom linearne regresije opisati ovisnost provodnosti o koncentraciji za navedene temperature.
4. Izvesti baždarnu jednadžbu, tj. definirati ovisnost specifične električne provodnosti o temperaturi i koncentraciji otopine kalijevog sulfata.
5. Primjenom baždarne jednadžbe izračunati koncentracije pripremljenih otopina pri izmjerenim vrijednostima specifične električne provodnosti i temperature te izračunati točnost i preciznost primijenjene konduktometrijske metode.
6. Primjenom konduktometrijske metode pratiti promjenu koncentracije matične otopine kalijevog sulfata tijekom šaržne kristalizacijem hlađenjem zasićene matične otopine od 30 do 15 °C te iz promjene koncentracije utvrditi početak nukleacije.

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je ispitati primjenjivost konduktometrijske metode za mjerenja koncentracije kalijevog sulfata tijekom njegove kristalizacije hlađenjem. U prvom dijelu rada izrađene su baždarne krivulje, tj. prikazana je ovisnost električne provodnosti, κ , o koncentraciji otopina kalijevog sulfata, c , u području od 0,40 do 0,72 mol dm⁻³ pri zadanim temperaturama, T , u području od 35 do 15 °C. Iz rezultata je uočeno da provodnost raste s porastom koncentracije i temperature otopine kalijevog sulfata. Kako bi se olakšala primjena ove metode te definirala ovisnost provodnosti o koncentraciji i temperaturi pristupilo se izradi korelacijske jednadžbe oblika: $\kappa = K \cdot c^a \cdot T^d$. Eksponenti jednadžbe procijenjeni su metodom tzv. modificirane linearne regresije kojom se iz ovisnosti $\kappa = k_1 \cdot c^a$ (tj. $\log \kappa = a \log c + \log k_1$) odredila prvo vrijednost eksponenta a pri konstantnim vrijednostima temperature, a potom je definirana i vrijednost eksponenta d iz relacije $\kappa = k_2 \cdot T^d$, pri konstantnim vrijednostima koncentracije. Nakon određivanja vrijednosti eksponenta a i d , vrijednost konstante proporcionalnosti K određena je izjednačavanjem korelacijske jednadžbe s eksperimentalno izmjerenim vrijednostima provodnosti te je dobiven konačan oblik korelacijske jednadžbe: $\kappa = 35,57 \cdot c^{0,8475} \cdot T^{0,453}$. Kako bi se odredila točnost i preciznost primijenjene metode, izvedena jednadžba je korištena za izračunavanje poznatih koncentracija otopina na temelju izmjerenih vrijednosti električne provodnosti i temperature. Ova ispitivanja su pokazala da je primijenjena konduktometrijska metoda uz korištenje izvedene baždarne jednadžbe umjereno točna.

U drugom dijelu rada konduktometrijska metoda, uz primjenu korelacijske jednadžbe, je korištena za određivanje koncentracije otopine kalijevog sulfata tijekom njegove prekrystalizacije iz matične otopine zasićene pri 30 °C hlađenjem do 15 °C. Iz dobivene krivulje procijenjeno je područje metastabilne zone te temperatura nukleacije koje blago odstupaju od one određene vizualno.

Ključne riječi: konduktometrija, kalijev sulfat, koncentracija, šaržna kristalizacija

ABSTRACT

The aim of this research was to examine the applicability of the conductometric method for measuring the concentration of potassium sulfate solution in the process of its crystallization by cooling. In the first part of the research, calibration curves were created, i.e. the dependence of the conductivity of solutions, κ , on the concentration of potassium sulfate solutions, c , in the range from 0.40 to 0.72 mol dm⁻³ at given temperatures, T , in the range from 35 to 15 °C. From the results, it was observed that the conductivity increases with the increase in the concentration and temperature of the potassium sulfate solution, and in order to facilitate the application of this method, a correlation equation was developed to express the dependence of the conductivity on the concentration and temperature of the form: $\kappa = K \cdot c^a \cdot T^d$. The exponents of the equation were estimated using the so-called modified linear regression, which first determined the value of the exponent a from the dependence $\kappa = k_1 \cdot c^a$ ($\log \kappa = a \log c + \log k_1$) at constant temperature values, in the given temperature range, and then defined the value of the exponent d from the relation $\kappa = k_2 \cdot T^d$ at constant concentration values in the given concentration range. After determining the value of the exponents, the value of the proportionality constant K was determined by equating the correlation equation with the experimentally measured conductivity values, which resulted in the final form of the equation: $\kappa = 35.57 \cdot c^{0.8475} \cdot T^{0.453}$ which indicates that the conductivity depends more on the concentration rather than temperature. In order to determine the accuracy and precision of the applied method, the derived equation was used to calculate the known concentrations of solutions based on the measured values of conductivity and temperature. These tests showed that the applied conductometric method with the use of the correlation equation is moderately reliable. In the second part of the research, the conductometric method with the application of the correlation, i.e. the correlation equation, was used to determine the concentration of the potassium sulfate solution during its recrystallization from the mother solution saturated at 30 °C by cooling to 15 °C. From the obtained concentration curve, the metastable zone and the nucleation temperature were estimated and those values slightly deviate from those determined visually.

Keywords: conductometry, potassium sulphate, concentration, batch crystallization

SADRŽAJ

UVOD

1. OPĆI DIO	1
1.1. KALIJEV SULFAT	4
1.2. KRISTALIZACIJA	7
1.3. KONDUKTOMETRIJA	10
2. EKSPERIMENTALNI DIO	13
2.1. OPIS APARATURE ZA IZVEDBU EKSPERIMENTA	14
2.2. PROVEDBA EKSPERIMENTA	15
2.2.1. Određivanje konstante konduktometrijske ćelije.....	15
2.2.2. Priprava standardnih otopina	15
2.2.3. Provedba šaržne kristalizacije kalijevog sulfata hlađenjem	15
3. REZULTATI I RASPRAVA	16
3.1. Određivanje ovisnosti provodnosti o koncentraciji matične otopine kalijevog sulfata pri zadani, temperaturama	17
3.2. Određivanje korelacijske jednadžbe između provodnosti, koncentracije matične otopine i njezine temperature.....	21
3.3. Određivanje koeficijenta proporcionalnosti u korelacijskoj jednadžbi ovisnosti provodnosti o koncentraciji i temperaturi vodene otopine kalijevog sulfata	28
3.4. Provjera točnosti konduktometrijske metode	30
3.5. Određivanje koncentracije otopine tijekom procesa kristalizacije	34
4. ZAKLJUČAK.....	36
5. POPIS KARTICA I SIMBOLI	37
6. LITERATURA	39

UVOD

Kalijev sulfat (K_2SO_4) anorganska je kristalna sol. Postoje brojni procesi za njeno dobivanje kako bi se zadovoljila široka primjena ove soli. Jedna od značajnijih je u poljoprivredi gdje se koristi kao umjetno gnojivo, a kao pomoćno sredstvo u dobivanju konačnog produkta primjenjuje se u industriji boje, lakova te papira. Veliki značaj ima i u prehrambenoj te farmaceutskoj industriji gdje je ova sol potrebna u što čistijem obliku. Jedan od načina dobivanja kristala zahtijevane čistoće i oblika jest prekrystalizacija ove soli iz njene vodene otopine.

Tijekom kristalizacije, u cilju utjecaja na kvalitetu konačnog produkta, potrebno je mjeriti i regulirati pokretačku silu procesa, tj. prezasićenost. Ona predstavlja razliku koncentracije kristalizirajuće tvari u matičnoj otopini i koncentracije koja odgovara topljivosti pri promatranoj temperaturi. Dakle, kako bi se zadovoljila zahtijevana kvaliteta proizvoda s obzirom na raspodjelu veličina kristala, čistoću te oblik kristala, proces kristalizacije se treba provoditi na odgovarajućoj razini prezasićenosti. Stoga je upravo precizno mjerenje koncentracije otopine značajno u kontroli procesa kristalizacije¹. Kako se kristalizirajuće tvari po svojim svojstvima razlikuju te se dijele na ionske i neionske, organske i anorganske i sl., tako je i za svaku pojedinu tvar potrebno pronaći analitičku tehniku koja će omogućiti precizno mjerenja koncentracije na temelju promjene neke od njezinih fizikalno-kemijskih karakteristika. Također, pri provedbi kristalizacije, kako bi se izbjegla kontaminacija i pogreška pri uzorkovanju matične otopine, svakako se preporuča odabrati onu analitičku metodu koja će omogućiti mjerenja koncentracije "in-situ". S obzirom na to da je kalijev sulfat anorganska sol, u ovom radu ispitat će se primjenjivost konduktometrijske metode za mjerenje njezine koncentracije u šaržnom kristalizatoru s hlađenjem. Ova se metoda temelji na mjerenju električne provodnosti otopine elektrolita koja se potom dovodi u odnos s koncentracijom i temperaturom matične otopine o kojima ovisi. S obzirom na to da se određivanje koncentracije kalijevog sulfata provodi tijekom kristalizacije hlađenjem, tj. u uvjetima promjenjive temperature, u ovom radu cilj je definirati međuovisnost koncentracije otopine, njezine provodnosti i temperature. Za definiranje navedene međuovisnosti potrebno je prvo konstruirati baždarne dijagrame, tj. definirati ovisnosti električne provodnosti o koncentraciji pri pojedinim temperaturama iz radnog temperaturnog područja koje iznosi od 15 do 35 °C. Potom će se iz istih eksperimentalnih rezultata izvesti ovisnost triju izmjerenih veličina jednom korelacijskom jednadžbom koja će poslužiti za izračunavanje koncentracije matične otopine na temelju izmjerenih vrijednosti preostalih dviju procesnih varijabli.

Prije upotrebe ispitivane metode u procesu kristalizacije, ispitat će se točnost i preciznost primjenom korelacijske jednadžbe odnosno konduktometrijske metode koja se na nju naslanja, pri mjerenju koncentracija pripremljenih, poznatih otopina. Ukoliko metoda bude pokazivala zadovoljavajuću točnost, koristit će se za određivanje koncentracija otopine kalijevog sulfata tijekom kristalizacije hlađenjem u cilju definiranja temperature nukleacije te metastabilnog područja otopine.

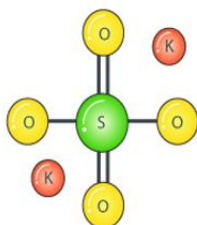
1. OPĆI DIO

1.1. KALIJEV SULFAT

Kalij, alkalijski metal, uvelike je rasprostranjen u Zemljinoj kori, morskim i drugim slanim vodama te tvori različite minerale u obliku spojeva alumosilikata, dvojnih soli s magnezijem te s kalcijem.² Vrlo je reaktivan element, zbog čega stvara velik broj spojeva u kojima ima oksidacijski stupanj +1, a primjeri takvih spojeva su kalijev klorid, kalijev bromid, kalijev hidrid, kalijev nitrat, kalijev sulfat te drugi.³ Neki od spojeva kalija koriste se kao umjetna gnojiva, a jedan od njih je kalijev sulfat.

Kalijev sulfat je anorganska kristalna sol bijele boje, gorkog okusa i bez mirisa. Nezapaljiva je i neotrovnost, topljiva u vodi, a netopljiva u alkoholu i acetonu. Sadrži 48-52 % kalija u obliku kalijeva(I) oksida (K_2O) i 18,4 % sulfatnoga dijela te se smatra da je ovaj spoj drugi po redu po zastupljenosti kalija. U prirodi se nalazi kao mineral šenit, kemijske formule $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$, iz kojega se često i dobiva.⁴ Ima široku primjenu zbog visoke čistoće i specifične površine kristala (*Slika 1*). Primjenjuje se u dobivanju konstrukcijskih materijala, npr. gipsa, služi za proizvodnju alauna (npr. stipsa – $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), međutim prvenstveno se koristi kao umjetno gnojivo. Obogaćuje i održava tla koja su osjetljiva na djelovanje klora. U kemijskoj industriji koristi se pri proizvodnji stakla, boja i lakova, pri proizvodnji kalijevog persulfata ($K_2S_2O_8$), sintetičke gume te vodenog stakla, a u farmaceutskoj industriji kao dodatak različitim pripravcima.⁴

a.



b.



Slika 1. Kalijev sulfat: a. strukturni oblik molekule⁵, b. sol u prahu⁶

Kalijev sulfat može se dobiti na više načina. Primarno se dobivao reakcijom kalijeva klorida i sumporne kiseline, pri čemu je dominantan produkt bio klorovodik (HCl). Sličan proces dobivanja ove soli jest i Mannheimov proces u kojem se, umjesto KCl, koristi NaCl s ciljem dobivanja natrijeva sulfata (Na_2SO_4). Izvođenje ovog procesa karakterizira veliki utrošak energije (zbog potrebe postizanja temperature veće od $550\text{ }^\circ\text{C}$), procesne jedinice otporne na utjecaj kiseline, topline, kao i korozije. Također se može dobiti iz kompleksnog minerala polihalita, kemijske formule $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, u procesu sastavljenom od operacija drobljenja, ispiranja, kalcinacije, kristalizacije i granulacije, zatim reakcijom kalijeva klorida i amonijevog sulfata u otopini pri odgovarajućoj temperaturi kojom se dobivaju kalijev sulfat i amonijev klorid u obliku otopine. Ostali procesi dobivanja kalijeva sulfata su oni iz prirodnih kompleksnih soli u kojima se i nalazi, postupkom kristalizacije.

Provedbom šaržne kristalizacije iz vodene otopine ove soli, kalijev sulfat može se izdvojiti u obliku kristala. Na oblik, veličinu te raspodjelu veličine nastalih kristala se može utjecati regulacijom procesnih parametara pri provedbi operacije kristalizacije kao što su razina prezasićenosti odnosno brzina hlađenja, hidrodinamički uvjeti u kristalizatoru te provedba procesa uz ili bez dodatka cjepiva.⁷

1.2. KRISTALIZACIJA

Kristalizacija, kao jedan od najvažnijih procesa u kemijskoj industriji, predstavlja operaciju separacije dviju komponenti ili izdvajanje promatrane tvari u obliku kristala iz plinovite, kapljevite ili krute faze. Ona se provodi postizanjem prezasićenosti otopine, tj. prekoračenjem topljivosti ili vrijednosti konstante produkta topljivosti K_{pt} . Ovisno o tome kako se postiže stanje prezasićenosti neke otopine, postoji više vrsta kristalizacija poput kristalizacije hlađenjem otopine, isparavanjem otapala, isoljavanjem, kristalizacije iz talina te uz kemijsku reakciju (precipitacija).⁸

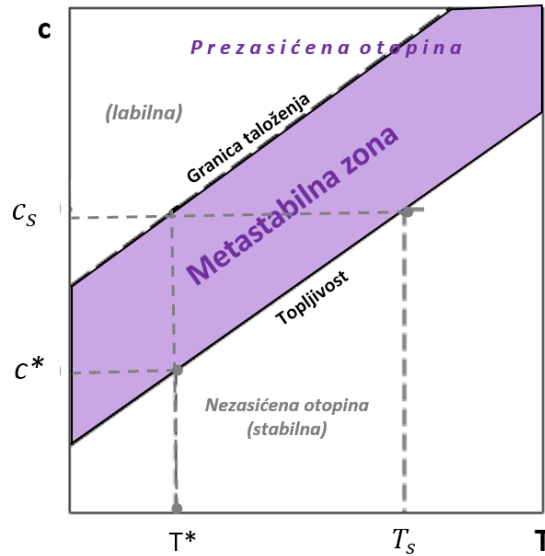
Pri provedbi kristalizacije, prva veličina koju je potrebno razmotriti jest **topljivost** kristalizirajuće tvari. Ona je prvenstveno ovisna o temperaturi te se najčešće topljivost neke tvari povećava s porastom temperature. Ovisno o podacima topljivosti neke soli u odgovarajućem otapalu te uporabom dijagrama topljivosti za određenu sol, može se odabrati te utvrditi je li korištena metoda kristalizacije prikladna za odabranu tvar određivanjem iskorištenja na produktu.⁹

Osim topljivosti neke tvari, vrlo važan parametar u izvedbi kristalizacije jest **područje metastabilne zone**, odnosno raspon iste. To je svojstvo karakteristično za svaki sustav, a ono je ovisno o utjecaju nekih čimbenika poput sastava otopine, temperature zasićenja i brzine hlađenja iste, toplinske obrade otopine te mehaničkog djelovanja na istu, prisutnosti onečišćenja u sustavu te dodatka aditiva. Područje metastabilne zone jest područje između granice taloženja i krivulje topljivosti neke tvari te je vrlo mala vjerojatnost da će u njemu doći do spontane nukleacije kristala (*Slika 2*). Raspon, tj. širina ove zone određuje se razlikom temperatura ili koncentracija na krivulji topljivosti i granici taloženja. Definiira se maksimalno postignutim pothlađivanjem otopine, ΔT_{\max} ili maksimalno postignutom prezasićenošću otopine, ΔC_{\max} . Maksimalno postignuto pothlađivanje otopine ΔT_{\max} jednako je razlici temperature zasićene otopine (T_s) i temperature nukleacije (T^*) pri kojoj se javljaju prvi nukleusi:¹⁰

$$\Delta T_{\max} = T_s - T^* \quad (1)$$

S druge strane, maksimalno postignuta prezasićenost otopine, Δc_{\max} , je jednaka razlici koncentracije otopine pri temperaturi zasićenja otopine, c_s , i koncentracije matične otopine zasićene pri temperaturi nukleacije (c^*), tj. topljivosti pri temperaturi nukleacije.⁸

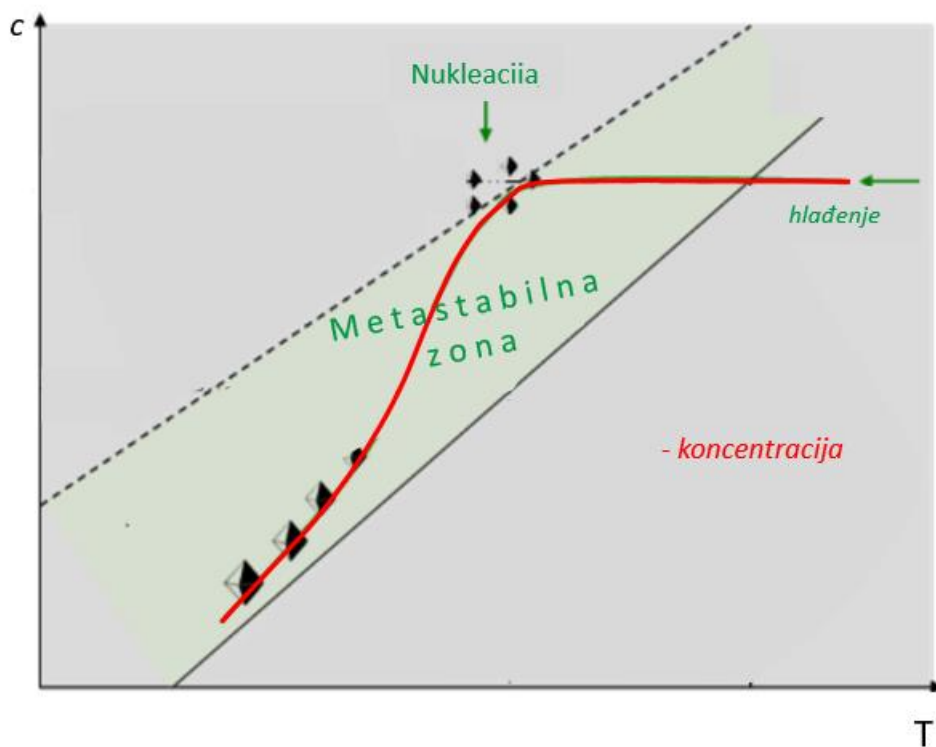
$$\Delta c_{\max} = c_s - c^* \quad (2)$$



Slika 2. Područje metastabilne zone u procesu kristalizacije

Širina metastabilne zone parametar je procesa kristalizacije od velike važnosti jer određuje brzinu nukleacije, mehanizam i kinetiku samoga procesa te utječe na rast i raspodjelu dobivenih kristala.¹¹

Kontroliranim hlađenjem matične otopine u šaržnom kristalizadoru, promatrana otopina prvotno postaje zasićena na krivulji topljivosti (*Slika 3*). Daljnjim hlađenjem, otopina postaje prezasićena, međutim tek na tzv. granici taloženja stvaraju se prvi nukleusi te se usporedno s time smanjuje koncentracija soli u otopini zbog izdvajanja čvrste faze iz iste. Nagli pad koncentracije javlja se zbog rasta nukleusa, tj. nastalih kristala te istodobnog nastajanja i rasta sekundarnih nukleusa.¹¹



Slika 3. Primjer promjene koncentracije matične otopine tijekom šaržne kristalizacije kontroliranim hlađenjem¹²

1.3. KONDUKTOMETRIJA

Konduktometrija je elektroanalitička tehnika kojom se mjeri električna provodnost otopine elektrolita. Provodnost vodenih otopina je direktno ovisna o koncentraciji, a može se odrediti preko električne vodljivosti otopine kada se mjerenje provodi u konduktometrijskoj ćeliji poznate vrijednosti konstante ćelije putem jednadžbe:¹³

$$\kappa = G \cdot C \quad (3)$$

pri čemu je κ električna provodnost [S cm^{-1}], G konstanta konduktometrijske ćelije [cm^{-1}], a C električna vodljivost [S].

Osim o koncentraciji, provodnost neke otopine ovisi o temperaturi te se ista mjeri pri konstantnoj vrijednosti temperature (odstupanja ± 1 °C). Eksperimentalno je dokazano kako na provodnost otopine više utječe koncentracija od temperature.¹³

Fizikalna veličina koja u odnos dovodi električnu provodnost otopine elektrolita i njenu koncentraciju naziva se molarna provodnost elektrolita, λ . Takvu provodnost imaju one otopine elektrolita koje sadrže 1 mol otopljene tvari u volumenu otapala od 1 m^3 . Prema *izrazu 4* je vidljivo da je molarna provodnost otopine elektrolita recipročna koncentraciji iste te ovisna o njoj.¹⁴

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (4)$$

Vodljivost nekog elektrolita mjeri se u konduktometrijskoj ćeliji, dok se provodnost nekog elektrolita mjeri konduktometrom. Mjerenje provodnosti se zasniva na mjerenju električnog otpora, a upravo je električna provodnost neke otopine recipročna električnom otporu kojeg ioni, odnosno prenosioci električne energije, pružaju prolasku struje. Navedeno se može prikazati relacijom:¹⁴

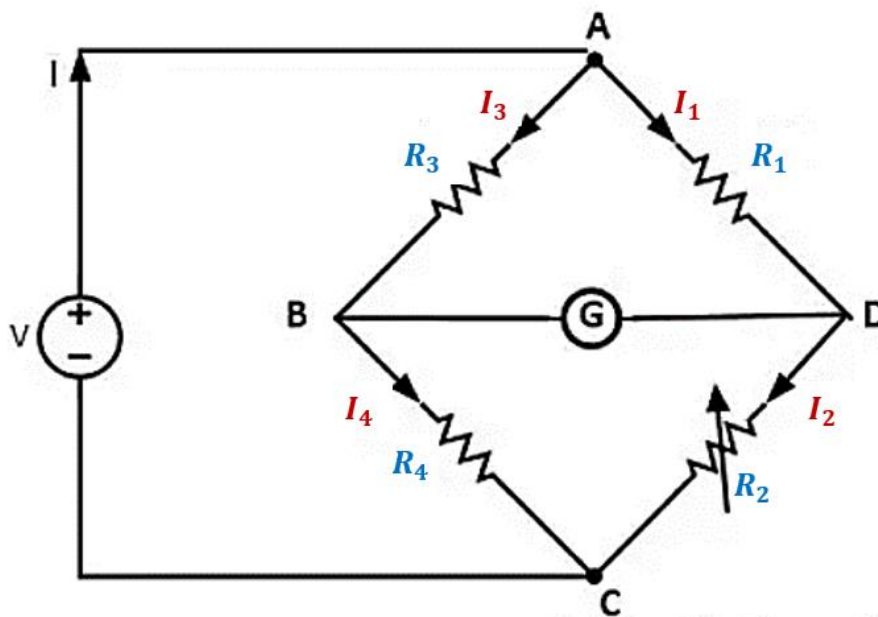
$$\kappa = \frac{1}{R} \quad (5)$$

gdje je R električni otpor ispitivane otopine [Ω].

Princip mjerenja električnog otpora primjenom konduktometra se temelji na uspostavi ravnoteže Wheatstoneovog mosta, koji se sastoji od 3 otpornika poznatog otpora te jednog otpornika nepoznatog otpora. Kako bi se mogao odrediti nepoznati otpor, potrebno je da jakost struje koja teče kroz galvanometar bude jednaka 0. U tome slučaju, padovi napona na otpornicima R_1 i R_3 te R_2 i R_4 su jednaki, a vrijednosti jakosti struja I_1 i I_2 te I_3 i I_4 su iste (Slika 4). Otpor bilo kojeg otpornika može se odrediti ukoliko su nam poznate vrijednosti jakosti struja na svakom otporniku te otpori ostalih otpornika, prema relacijama:¹⁵

$$I_1 \cdot R_1 = I_3 \cdot R_3 \quad (6)$$

$$I_2 \cdot R_2 = I_4 \cdot R_4 \quad (7)$$



Slika 4. Shematski prikaz Wheatstoneova mosta¹⁵

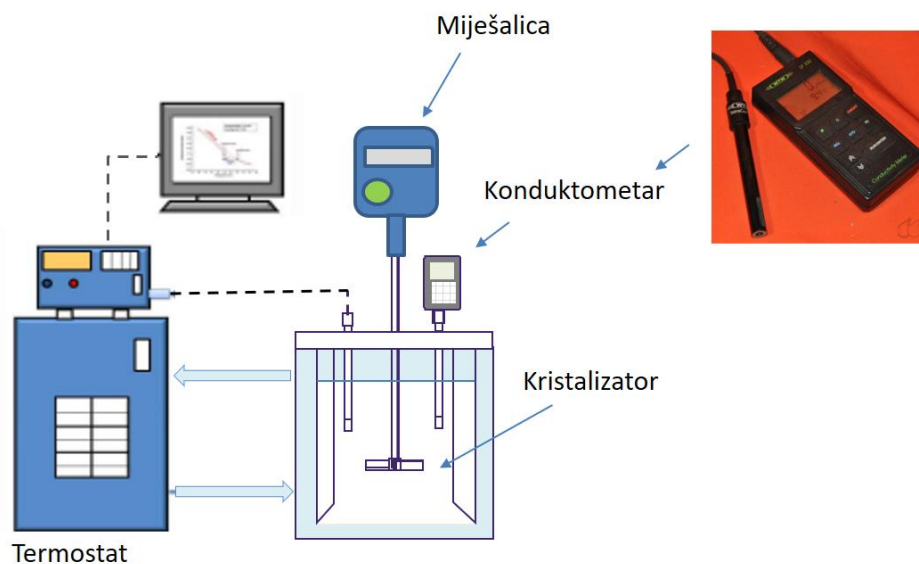
Primjena konduktometrije se s vremenom proširila na provedbu konduktometrijske titracije zbog veće selektivnosti ove tehnike. Prije se konduktometrija najviše koristila pri analizi proizvoda kemijske, farmaceutske te prehrambene industrije. Uspjeh u primjeni pronašla je u određivanju teško topljivih soli. Ovom metodom otkrivala se prisutnost antibiotika amoksicilina u tabletama, direktno se određivala količina amonijaka u nekome mediju kao i sastav atmosfere.¹⁵

Konduktometrija je tzv. slijepa analitička metoda, jer ne mjeri koncentraciju otopine direktno nego mjeri provodnost koja je, kako je već navedeno, ovisna o koncentraciji i temperaturi. Da bi se koncentracija mogla konduktometrijski mjeriti potrebno je konstruirati baždarne krivulje, tj. definirati ovisnost provodnosti o koncentraciji otopine pri konstantnoj temperaturi.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Opis aparature za izvedbu eksperimenta

Baždarenje kao i naknadni proces šaržne kristalizacije kalijevog sulfata hlađenjem provodio se u aparaturi prikazanoj na *Slici 5*. Središnji dio aparature čini kristalizator, tj. staklena posuda s dvostrukom stijenkom *Lenz LF 150* volumena $3,0 \text{ dm}^3$ u kojemu je visina stupca kapljevine, H , tj. matične otopine odgovarala unutarnjem promjeru kristalizatora, d_T ($H = d_T = 0,15 \text{ m}$) te je volumen otopine iznosio $2,76 \text{ dm}^3$. Kristalizator je sadržavao četiri razbijala virova postavljenih okomito na stijenku kristalizatora, debljine $s = 0,0015 \text{ m}$. Miješanje u kristalizatoru provodilo se miješalicom *Heidolph RZR 2021* te turbinskim miješalo s 4 ravne lopatice, promjera $0,65 \text{ m}$ čija je brzina vrtnje iznosila $N = 350 \text{ o. min}^{-1}$. Temperatura u kristalizatoru regulirana je uporabom termostata tipa *Lauda Proline RP 855* iz kojeg je termostatirana kapljevina protjecala kroz plašt kristalizatora. Za mjerenje električne provodnosti otopine korišten je digitalni konduktometar *WTW LF325* sa sondom koja sadrži paralelne elektrode, a koja je tijekom provedbe svih eksperimenata bila uronjena u kapljevину do visine $0,5 H$. Vrijednosti izmjerenih veličina, tj. temperatura otopine i provodnost kontinuirano su bilježene.



Slika 5. Prikaz aparature za provedbu eksperimenta

2.2. Provedba eksperimenta

2.2.1. *Određivanje konstante konduktometrijske ćelije*

Određivanje konstante konduktometrijske ćelije provodilo se u komercijalnoj standardnoj otopini za mjerenje vodljivosti, tj. 0,01 mol m⁻³ otopini kalijevog klorida ($\kappa_{25^\circ\text{C}} = 1413 \mu\text{S cm}^{-1}$). Otopina standarda termostatorana je pri temperaturi od 25 °C ($T_{\text{REF}25}$) te je konstanta ćelije, pri podešavanju električne provodnosti na vrijednost od 1413 $\mu\text{S cm}^{-1}$, iznosila 0,450 cm⁻¹.

2.2.2. *Priprema standardnih otopina*

U svrhu provedbe eksperimenta pripravljene su vodene otopine kalijevog sulfata koncentracija 0,40; 0,50; 0,60; 0,65 i 0,72 mol dm⁻³ otapanjem soli analitičke čistoće (p.a.), proizvođača Kemika, u destiliranoj vodi.

Otapanje se vršilo u odmjerne tikvici, klasičnim putem, tj. definirana masa soli izvagana na analitičkoj vagi je otopljena u destiliranoj vodi. Nakon pripreme, pojedina otopina je termostatorana na temperaturu od 35 °C te je započelo njezino hlađenje, pri čemu se konduktometrijskom sondom mjerila provodnost otopine u temperaturnom području od 35 do 15 °C, prvo snižavanjem, a potom povišenjem temperature otopine, tj. silazno i uzlazno. U otopinama viših koncentracija ($c = 0,72 \text{ mol dm}^{-3}$) hlađenje se provodilo do zamućenja otopine, tj. nukleacije. Nakon toga, sastav otopine je promijenjen te se ista nije mogla koristiti u svrhu baždarenja.

2.2.3. *Provedba šaržne kristalizacije kalijevog sulfata hlađenjem*

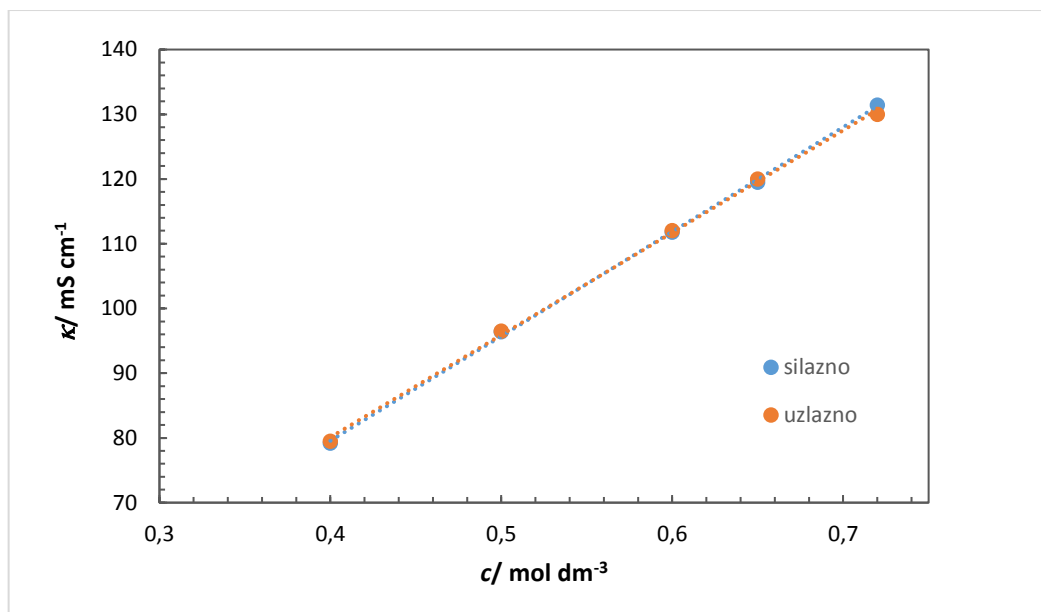
Prije provedbe same kristalizacije, zasićena otopina pripravljena je otapanjem kalijevog sulfata proizvođača Kemika, u destiliranoj vodi, pri čemu je količina soli u suspenziji bila veća od one koja odgovara topljivosti soli pri temperaturi zasićene otopine od 30 °C. Pripravljena suspenzija se miješala pri konstantnoj temperaturi i brzini vrtnje miješala od 350 o. min⁻¹ sve do ustaljenja njene električne provodnosti. Otopina je potom filtrirana kroz filter lijevak od sinteriranog stakla broj 4 (otvori pora < 16 μm). Filtrat, tj. zasićena otopina kalijevog sulfata pri 30 °C u kristalizatoru je hlađen brzinom od 6 °C h⁻¹, pri brzini vrtnje miješala 350 o. min⁻¹. Tijekom procesa kontinuirano su bilježene vrijednosti provodnosti i temperature matične otopine u svrhu određivanja koncentracije iste.

3. REZULTATI I RASPRAVA

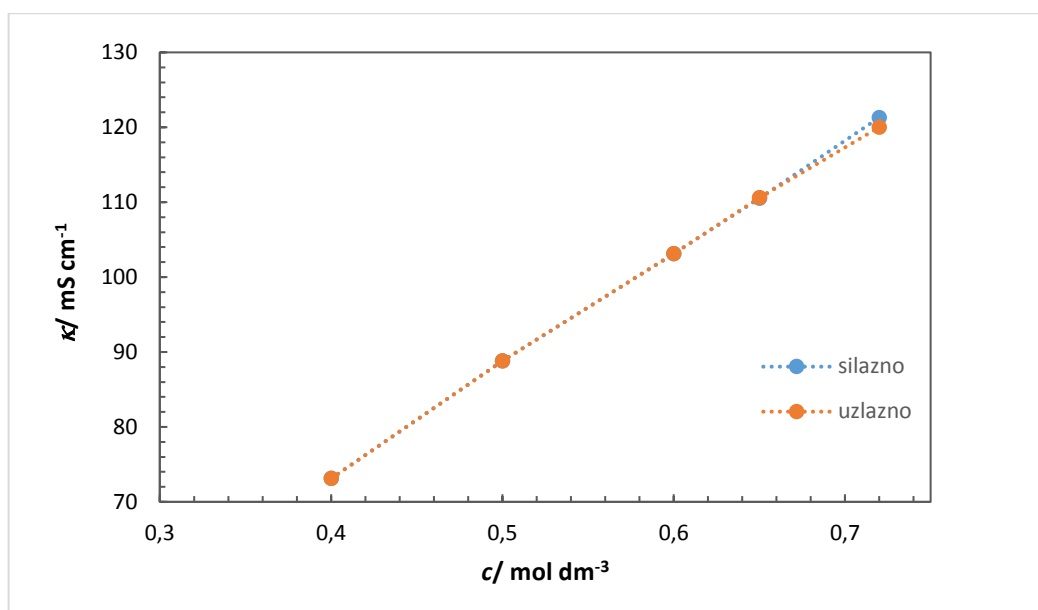
3.1. Određivanje ovisnosti provodnosti o koncentraciji matične otopine kalijevog sulfata pri zadanim temperaturama

U prvom dijelu ovog rada bilo je potrebno izvršiti mjerenja električne provodnosti vodenih otopine kalijevog sulfata koncentracija: 0,40; 0,50; 0,60; 0,65 i 0,72 mol dm⁻³ u temperaturnom području od 35 do 15 °C. Ispitivanja su se provodila u aparaturi prikazanoj na *Slici 5* prema postupku detaljno opisanom u *poglavlju 2.0*. Mjerenje se provodilo prvo snižavanjem, a potom povećavanjem temperature otopine, tj. silazno i uzlazno.

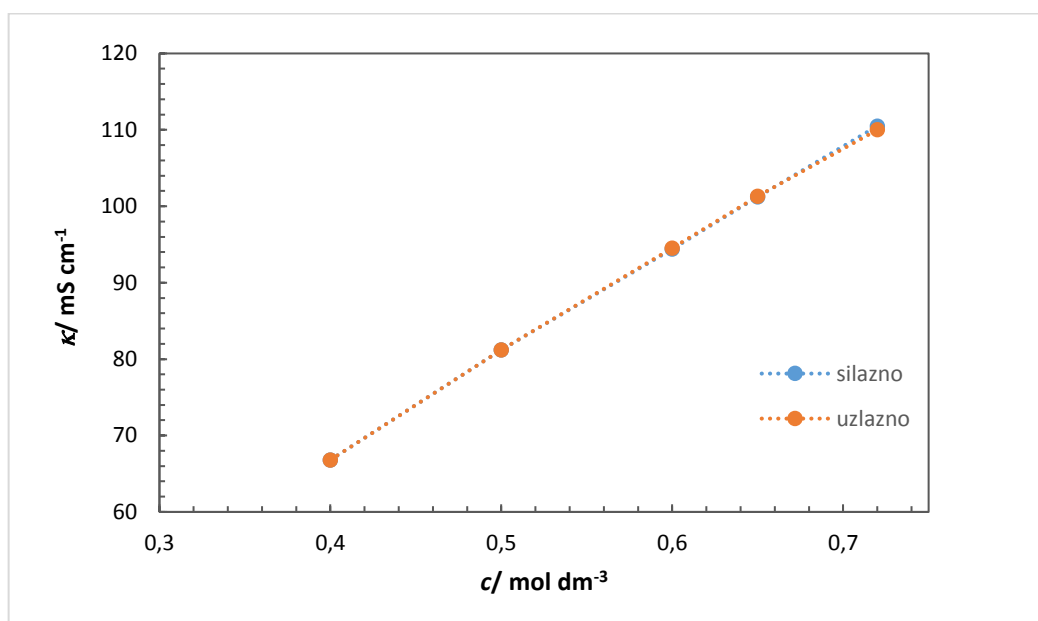
Na slikama od 6 do 10 prikazane su izmjerene promjene provodnosti otopina s koncentracijom pri temperaturama od 35, 30, 25, 20 i 15 °C za silazna i uzlazna mjerenja.



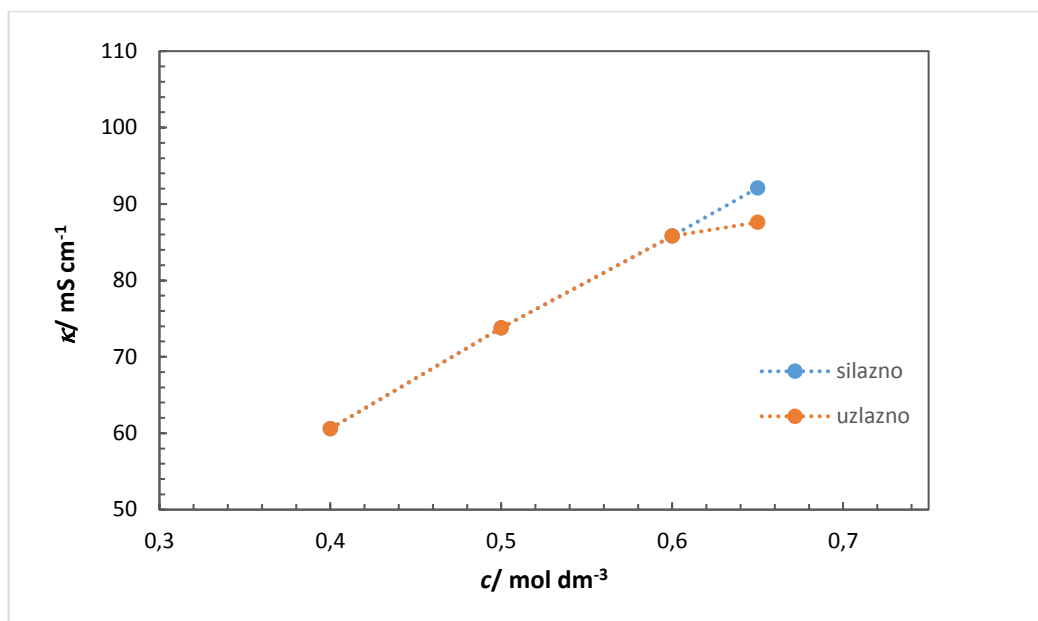
Slika 6. Ovisnost provodnosti o koncentraciji otopine K₂SO₄ pri $T = 35$ °C



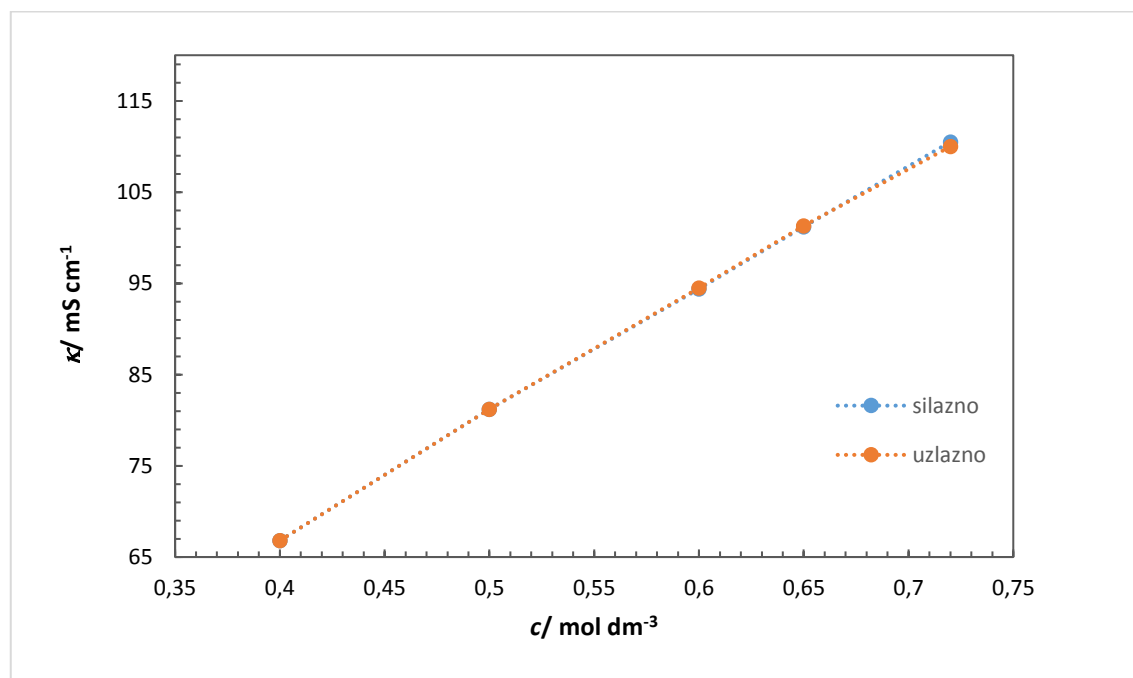
Slika 7. Ovisnost provodnosti o koncentraciji otopine K_2SO_4 pri $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$



Slika 8. Ovisnost provodnosti o koncentraciji otopine K_2SO_4 pri $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$



Slika 9. Ovisnost provodnosti o koncentraciji otopine K_2SO_4 pri $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$



Slika 10. Ovisnost provodnosti o koncentraciji otopine K_2SO_4 pri $T = 15\text{ }^\circ\text{C}$

Na slikama od 6 do 10 vidljivo je da se provodnost otopine povećava s povećanjem koncentracije otopine kalijevog sulfata pri svim ispitivanim temperaturama te da je navedeni trend uglavnom linearan. Zbog navedenog, eksperimentalni rezultati su se uskladili jednadžbama pravca koje, za pojedinu temperaturu, predstavljaju baždarne jednadžbe, a iste su prikazane u *Tablici 1*.

Tablica 1. Linearne jednadžbe ovisnosti provodnosti otopine o koncentraciji pri zadanim temperaturama za silazno te uzlazno mjerenje

$T/^\circ\text{C}$	Baždarna jednadžba (silazno mjerenje)	r	Baždarna jednadžba (uzlazno mjerenje)	r
35	$\kappa = 161,38 c + 14,956$	0,9995	$\kappa = 158,03 c + 16,891$	0,9991
30	$\kappa = 149,52 c + 13,533$	0,9997	$\kappa = 146,66 c + 14,939$	0,9993
25	$\kappa = 136,12 c + 12,685$	0,9997	$\kappa = 135,14 c + 13,192$	0,9993
20	$\kappa = 125,39 c + 10,678$	0,9996	$\kappa = 111,66 c + 16,932$	0,9803
15	$\kappa = 112,03 c + 10,007$	0,9990	$\kappa = 114,28 c + 17,534$	0,9817

Iz vrijednosti koeficijenta korelacije, r , koji je za sve slučajeve $> 0,98$, očito je da linearna ovisnost provodnosti otopine o koncentraciji vrlo dobro opisuje eksperimentalne rezultate.

3.2. Određivanje korelacijske jednadžbe između provodnosti, koncentracije matične otopine i njezine temperature

S obzirom na to da je iz eksperimentalnih rezultata prikazanih na slikama od 6 do 10 kao i iz jednadžbi pravca (*Tablica 1*) jasno da provodnost raste s koncentracijom, ali i s temperaturom otopine, u daljnjem dijelu rada će se pokušati izvesti korelacijska jednadžba kojom će se definirati ovisnost:

$$\kappa = f(c, T) \quad (8)$$

Jednadžba ovisnosti će biti prikazana u eksponencijalnom obliku:

$$\kappa = K \cdot c^a \cdot T^d \quad (9)$$

U *izrazu 9* veličina K predstavlja konstantu proporcionalnosti, a veličine a i b eksponente jednadžbe.

U prvom dijelu ovog postupka, prethodno prikazani rezultati na slikama od 6 do 10 sada će se uskladiti s eksponencijalnom jednadžbom tipa:

$$\kappa_1 = k_1 \cdot c_1^a \quad (10)$$

Kako bi se lakše odredila ovisnost provodnosti otopine o koncentraciji, baždarne jednadžbe dobivene na temelju srednje vrijednosti silaznih i uzlaznih mjerenja prikazane su u eksponencijalnom obliku u *Tablici 2*. Ove jednadžbe dobivene su tzv. metodom modificirane linearne regresije, ovakvo nazvane jer se gornja jednadžba (10) može napisati i kao jednadžba pravca, ukoliko su ordinata i apscisa dane u logaritamskoj skali, tj.:

$$\log \kappa_1 = a \log c_1 + \log k_1 \quad (10a)$$

Tablica 2. Eksponencijalni oblik baždarnih jednadžbi ovisnosti provodnosti otopina o njihovoj koncentraciji pri različitim temperaturama

$T/^\circ\text{C}$	Baždarna jednadžba	r
35	$\kappa = 173,33 c^{0,8514}$	0,9997
30	$\kappa = 160,17 c^{0,8556}$	0,9998
25	$\kappa = 146,30 c^{0,8539}$	0,9999
20	$\kappa = 129,43 c^{0,8219}$	0,9969
15	$\kappa = 119,63 c^{0,8547}$	0,9995

Iz *Tablice 2* je vidljivo da su vrijednosti eksponenata a jako bliske. Ukoliko se pretpostavi da su razlike u vrijednostima eksponenata posljedica nesavršenosti tijekom mjerenja ili razlika u silaznom i uzlaznom mjerenju, može se zaključiti da je a za pojedinu koncentraciju konstantan te se promjene odražavaju samo na vrijednost koeficijenta k_i , ovisnog o temperaturi i ostalim, ali nepromijenjenim uvjetima u kristalizadoru (brzina hlađenja, intenzitet miješanja i sl.). Stoga se izračunala aritmetička vrijednost eksponenta, a , čija je vrijednost od 0,8475 uvrštena u izraz 10:

$$\kappa_1 = k_1 \cdot c^{0,8475} \quad (11)$$

S obzirom na to da vrijednost eksponenata a iznosi $a = 0,8475$, izračunate su vrijednosti novih konstanti k'_{1i} preko relacije:

$$k_{1i} \cdot c^{a_i} = k'_{1i} \cdot c^{0,8475}, \quad (12)$$

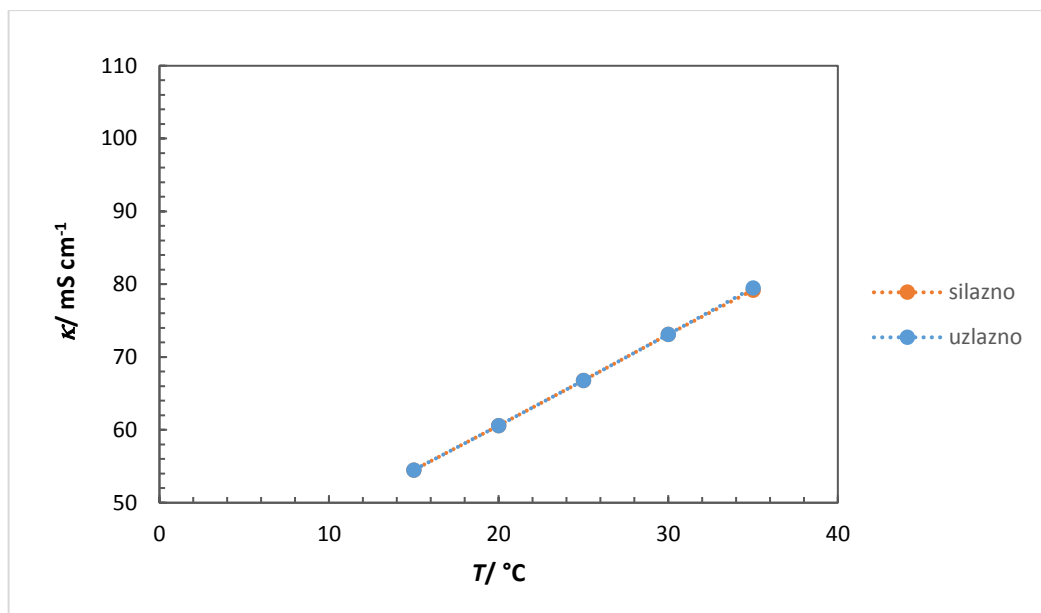
$$k'_{1i} = \frac{k_{1i} \cdot c^{a_i}}{c^{0,8475}}, \quad (12a)$$

dakle, modificiranjem jednadžbi iz *Tablice 2* navedenim postupkom izvedene su nove, modificirane jednadžbe ovisnosti provodnosti o koncentraciji, prikazane u *Tablici 3*.

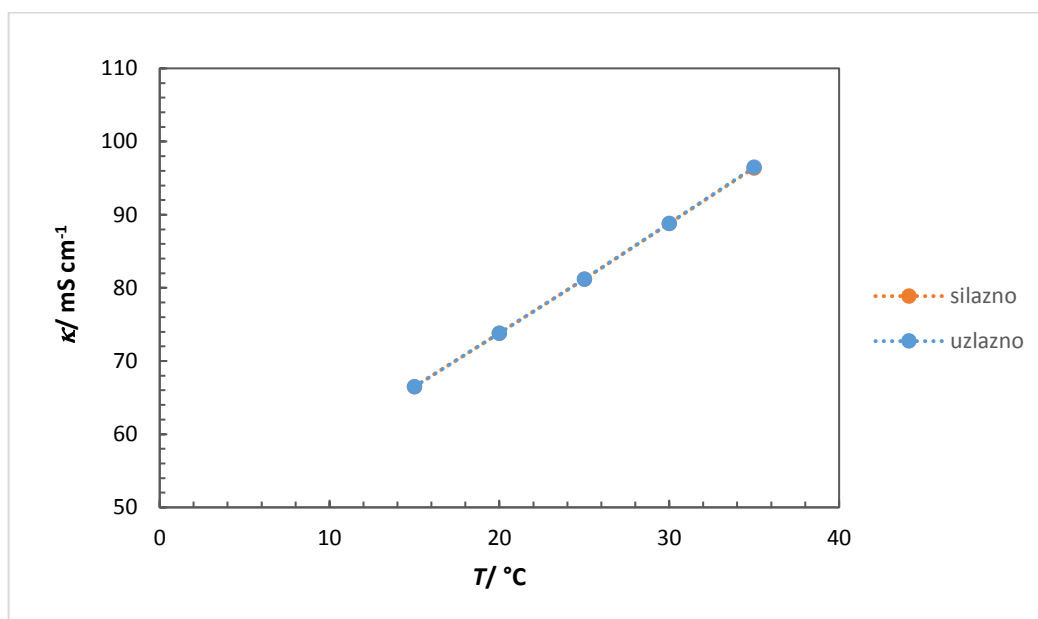
Tablica 3. Modificirane jednadžbe ovisnosti provodnosti o koncentraciji otopine pri zadanim temperaturama

$T/^\circ\text{C}$	Modificirane jednadžbe
35	$\kappa = 172,712 c^{0,8475}$
30	$\kappa = 158,986 c^{0,8475}$
25	$\kappa = 145,445 c^{0,8475}$
20	$\kappa = 132,502 c^{0,8475}$
15	$\kappa = 118,843 c^{0,8475}$

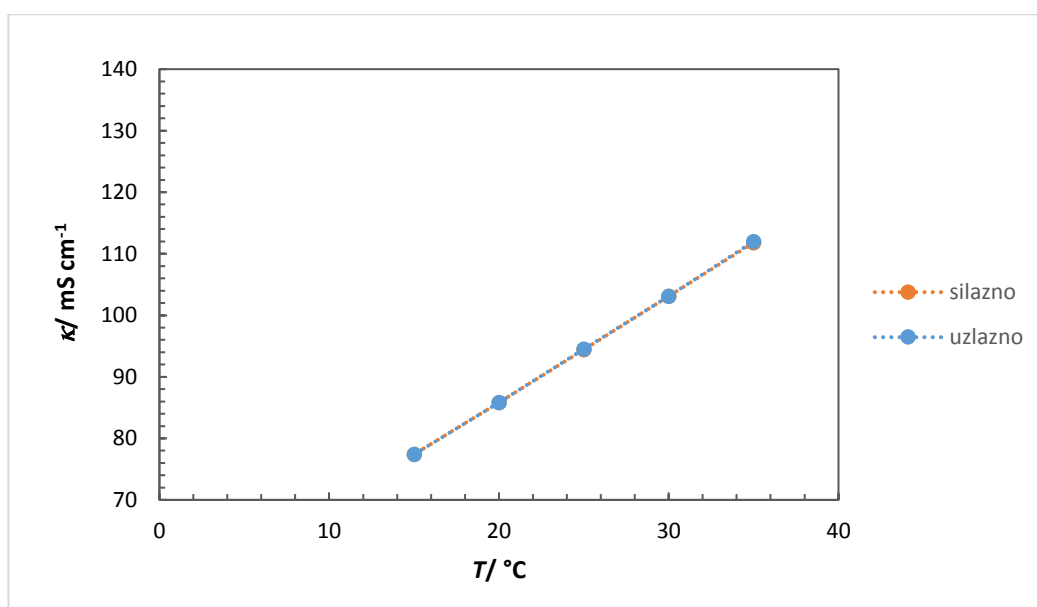
U svrhu određivanja eksponenta d , u daljnjem dijelu rada, definirat će se ovisnost električne provodnosti o temperaturi za zadane koncentracije kalijevog sulfata. Prvo će se analizirati eksperimentalno određena ovisnost provodnosti o temperaturi za sve ispitivane koncentracije iz ovisnosti danih na slikama od 11 do 15.



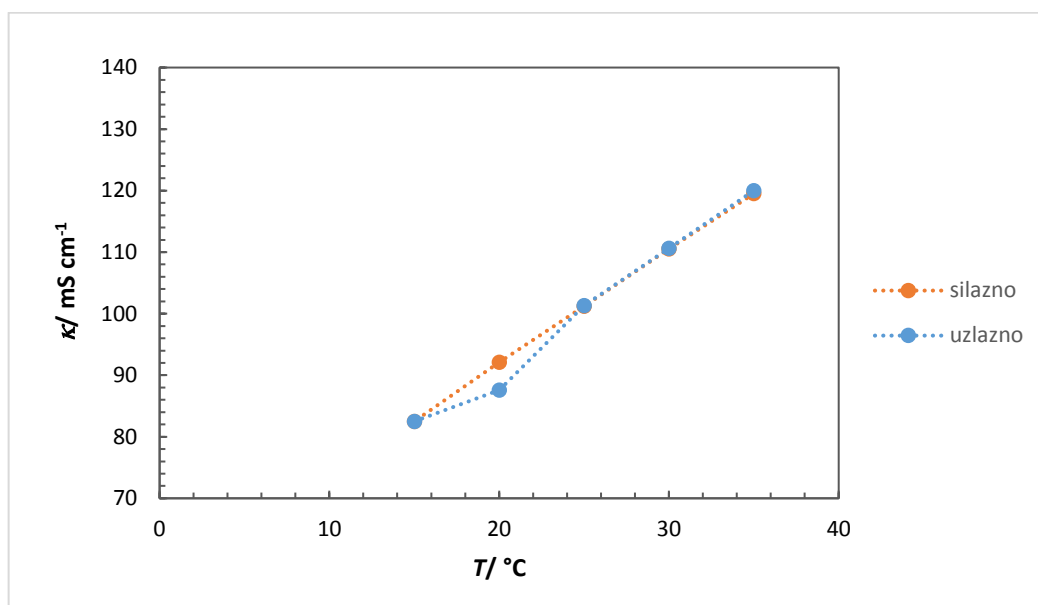
Slika 11. Ovisnost električne provodnosti o temperaturi otopine K_2SO_4 koncentracije $0,40 \text{ mol dm}^{-3}$



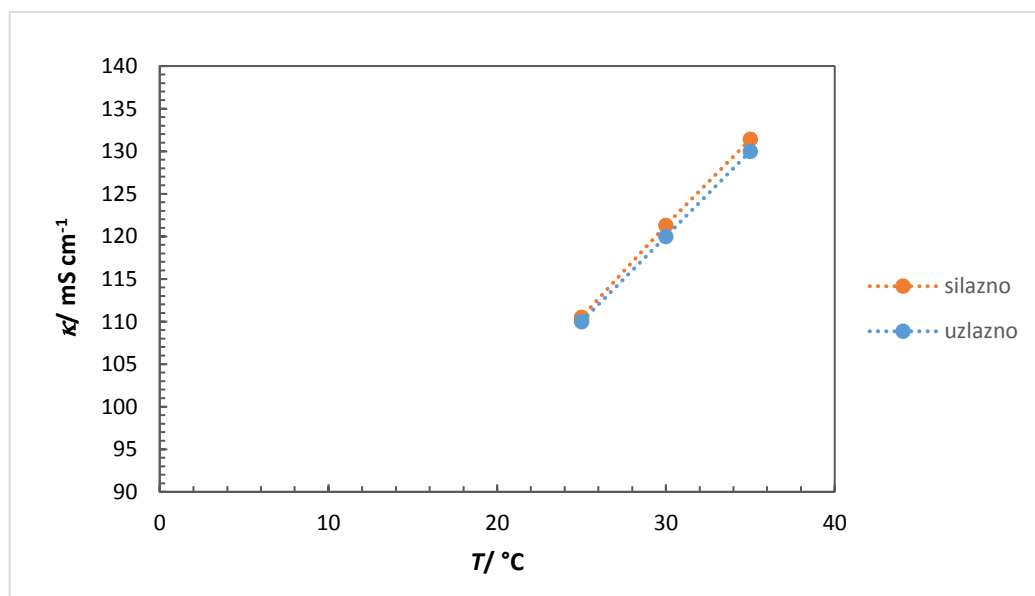
Slika 12. Ovisnost električne provodnosti o temperaturi otopine K_2SO_4 koncentracije $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$



Slika 13. Ovisnost električne provodnosti o temperaturi otopine K_2SO_4 koncentracije $0,60 \text{ mol dm}^{-3}$



Slika 14. Ovisnost električne provodnosti o temperaturi otopine K_2SO_4 koncentracije $0,65 \text{ mol dm}^{-3}$



Slika 15. Ovisnost električne provodnosti o temperaturi otopine K_2SO_4 koncentracije $0,72 \text{ mol dm}^{-3}$

Na slikama od 11 do 15 vidljivo je da električna provodnost značajno raste s porastom temperature za sve zadane koncentracije matične otopine od 0,40 do 0,72 mol dm⁻³. Također se uočava da je s porastom koncentracije prisutno veće odstupanje podataka dobivenih pri silaznom i uzlaznom mjerenju te da su navedene ovisnosti linearne.

Korelacijske jednadžbe ovisnosti provodnosti otopine o temperaturi pri zadanim koncentracijama usklađene su s eksponencijalnom jednadžbom tipa:

$$\kappa_2 = k_{2j} \cdot T^d \quad (13)$$

te su prikazane u *Tablici 4*.

Tablica 4. Eksponencijalne jednadžbe ovisnosti električne provodnosti o temperaturi pri različitim koncentracijama otopine

<i>c</i> / mol dm ⁻³	Baždarna jednadžba	<i>r</i>
0,40	$\kappa = 16,315 T^{0,4413}$	0,9948
0,50	$\kappa = 20,053 T^{0,4382}$	0,9940
0,60	$\kappa = 23,656 T^{0,4334}$	0,9939
0,65	$\kappa = 25,093 T^{0,4363}$	0,9964
0,72	$\kappa = 21,072 T^{0,5147}$	1,0000

Budući da su i u ovom slučaju vrijednosti eksponenta jako bliske, izuzev zadnje koja iznosi 0,514; a koja je posljedica smanjenog broja mjerenja, i u ovome slučaju je pretpostavljeno da je nagib posljedica eksperimentalne pogreške te je izračunata srednja aritmetička vrijednost eksponenta koja iznosi $d = 0,453$.

Uzimajući u obzir novu srednju vrijednost, tj. $d = 0,453$, izvršene su modifikacije konstanti jednadžbi prikazanih u *Tablici 4* prema relaciji:

$$k_{2j} \times T^{d_j} = k'_{2j} \times T^d, \quad (14)$$

$$k'_{2j} = \frac{k_{2j} \times T^{d_j}}{T^{0,453}}, \quad (14a)$$

a nove, modificirane jednadžbe dane su u *Tablici 5*.

Tablica 5. Modificirane jednadžbe ovisnosti provodnosti otopine određene koncentracije o temperaturi

$c / \text{mol dm}^{-3}$	Modificirane jednadžbe
0,40	$\kappa = 15,650 T^{0,453}$
0,50	$\kappa = 19,025 T^{0,453}$
0,60	$\kappa = 22,064 T^{0,453}$
0,65	$\kappa = 23,646 T^{0,453}$
0,72	$\kappa = 26,241 T^{0,453}$

3.2.1. Određivanje koeficijenta proporcionalnosti u korelacijskoj jednadžbi ovisnosti provodnosti o koncentraciji i temperaturi vodene otopine kalijevog sulfata

Nakon što su procijenjeni eksponenti jednadžbe po uzoru na *izraz 9*, može se prikazati ovisnost provodnosti otopine o njoj koncentraciji i temperaturi te ona sada glasi:

$$\kappa_{\text{EXP}} = K \cdot c^{0,8475} \cdot T^{0,453} \quad (17)$$

Iz *jednadžbe 17*, prema vrijednostima eksponenata a i d , sada je lako zaključiti da provodnost otopine više ovisi o koncentraciji nego o temperaturi ($a = 0,8475 > d = 0,453$).

Međutim, u dobivenoj korelacijskoj jednadžbi nepoznata je vrijednost koeficijenta proporcionalnosti, K . Ona će se odrediti tako da se eksperimentalno određena provodnost otopine, κ_{EXP} , izjednači s korelacijskom jednadžbom u kojoj će biti uvrštene vrijednosti koncentracije pripremljenih otopina te izmjerene vrijednosti temperatura i provodnosti:

$$K = \frac{\kappa_{\text{EXP}}}{c_{\text{EXP}}^{0,8475} \cdot T_{\text{EXP}}^{0,453}} \quad (17a)$$

Njezina srednja vrijednost, za ispitivano područje temperatura od 35 do 15 °C i koncentracija od 0,40 do 0,72 mol dm⁻³, iznosi $K = 35,57$. Dakle, korelacijska jednadžba za ispitivano temperaturno i koncentracijsko područje je:

$$\kappa = 35,57 \cdot c^{0,8475} \cdot T^{0,453} \quad (17b)$$

S obzirom da je ovim proračunom određena vrijednost konstante K te uz poznate vrijednosti koncentracije i temperature, na temelju *izraza 17b* moguće je odrediti koncentraciju otopine K_2SO_4 tijekom procesa šaržne kristalizacije, prema relaciji:

$$c = \left(\frac{\kappa_{\text{EXP}}}{35,57 \cdot T^{0,453}} \right)^{\frac{1}{0,8475}} \quad (17 \text{ c})$$

3.4. Provjera točnosti konduktometrijske metode

Pojam **točnosti** definira se kao stupanj podudaranja mjerene vrijednosti s pravom ili očekivanom vrijednosti. Točnost se izražava apsolutnom ili relativnom pogreškom. Apsolutna pogreška predstavlja razliku prave, x , i eksperimentalno određene vrijednosti x_{EXP} . Točnost se češće predočuje relativnom pogreškom koja se računa prema relaciji:¹⁶

$$E_r = \frac{x - x_{\text{EXP}}}{x_{\text{EXP}}} \times 100 \quad (18)$$

Točnost konduktometrijske metode računa se na jednak način uvrštavanjem stvarne vrijednosti koncentracije i one određene pomoću eksperimentalno dobivene korelacijske jednadžbe:

$$E_r = \frac{c_i - c_{\text{EXP},i}}{c_i} \times 100 \quad (19)$$

U *Tablici 6* prikazane su eksperimentalne vrijednosti provodnosti u pripremljenim otopinama kalijeveg sulfata koncentracije c_i , pri temperaturama matične otopine, T_i , kao i vrijednosti koncentracija, $c_{\text{exp},i}$, izračunatih iz izmjerenih eksperimentalnih vrijednosti primjenom *izraza 17c*. Prema tim podacima, izračunate su vrijednosti relativnih pogrešaka E_r , također prikazane u *Tablici 6*.

Tablica 6. Izračunate koncentracija otopine prema korelacijskoj jednadžbi te relativne pogreške pri primjeni konduktometrijske metode

$\kappa_{EXP}/ \text{mS cm}^{-1}$	$T/ \text{°C}$	$c_i/ \text{mol dm}^{-3}$	$C_{EXP}/ \text{mol dm}^{-3}$	$E_r/ \%$
79,2	35	0,40	0,3933	1,6642
73,1	30	0,40	0,3884	2,9046
66,8	25	0,40	0,3847	3,8278
60,6	20	0,40	0,3860	3,5011
54,5	15	0,40	0,3966	0,8440
96,4	35	0,50	0,4950	1,0015
88,8	30	0,50	0,4876	2,4755
81,2	25	0,50	0,4834	3,3288
73,8	20	0,50	0,4860	2,7902
66,5	15	0,50	0,5006	-0,1131
111,8	35	0,60	0,5887	1,8867
103,1	30	0,60	0,5807	3,2223
94,4	25	0,60	0,5765	3,9216
85,8	20	0,60	0,5797	3,3824
77,4	15	0,60	0,5978	0,3658
119,5	35	0,65	0,6364	2,0967
110,5	30	0,65	0,6297	3,1227
101,2	25	0,65	0,6253	3,7956
92,1	20	0,65	0,6298	3,1086
82,5	15	0,65	0,6441	0,9033
131,4	35	0,72	0,7111	1,2363
121,3	30	0,72	0,7023	2,4629
110,5	25	0,72	0,6931	3,7429

Iz rezultata je vidljivo da maksimalna vrijednost relativne pogreške iznosi 3,9216 % i to pri 25 °C te koncentraciji otopine 0,60 mol dm⁻³, dok minimalna vrijednost relativne pogreške, tj. najveća točnost, iznosi -0,1131 % pri 15 °C i koncentraciji 0,50 mol dm⁻³.

S obzirom na točnost, analitičke metode se dijele na: vrlo točne, umjereno točne te one s malom točnošću. Metoda koja daje pogrešku u rezultatima do maksimalno ± 1 % smatra se vrlo točnom, pogreške u iznosu od 1 do 5 % karakteriziraju umjereno točne metode, dok su metode s pogreškom većom od 5 % manje točnosti.¹⁶ Dakle, primijenjena konduktometrijska metoda smatra se umjerenom točnom za temperaturno područje od 35 do 15 °C i koncentracijsko od 0,40 do 0,72 mol dm⁻³.

Druga veličina koja nam također odražava primjenjivost analitičke metode je **preciznost**. Ona opisuje slaganje dvaju ili više eksperimentalnih mjerenja koja su provedena na potpuno jednak način. Preciznost se može iskazati standardnim odstupanjem, varijancom ili relativnim standardnim odstupanjem. U ovome radu preciznost je izražena standardnim odstupanjem koje je dalo mjeru raspodjele izmjerenih, tj. izračunatih podataka koncentracije oko srednje vrijednosti pomoću sljedeće jednadžbe:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (c_{\text{exp},i} - c_{\text{exp,sr}})^2}{n - 1}} \quad (21)$$

gdje član $(c_{\text{exp},i} - c_{\text{exp,sr}})^2$ predstavlja odstupanje pojedine izmjerene vrijednosti koncentracije $c_{\text{exp},i}$ od srednje izmjerene vrijednosti $c_{\text{exp,sr}}$, a veličina n predstavlja broj mjerenja. U *Tablici 7* prikazane su vrijednosti standardnog odstupanja za svaku pojedinu koncentraciju kalijeveg sulfata.

Tablica 7. Standardno odstupanje pri određivanju koncentracije kalijeveg sulfata

$c / \text{mol dm}^{-3}$	$\sigma / \text{mol dm}^{-3}$
0,40	0,00539
0,50	0,00708
0,60	0,00861
0,65	0,00734
0,72	0,00737

Iz *Tablice 7* jest vidljivo da je najveće odstupanje, odnosno najmanja preciznost ispitivane metode prisutna pri koncentraciji od $0,60 \text{ mol dm}^{-3}$ ($\sigma = 0,00861 \text{ mol dm}^{-3}$), a najveća preciznost pri $0,40 \text{ mol dm}^{-3}$ i iznosi $0,00539 \text{ mol dm}^{-3}$.

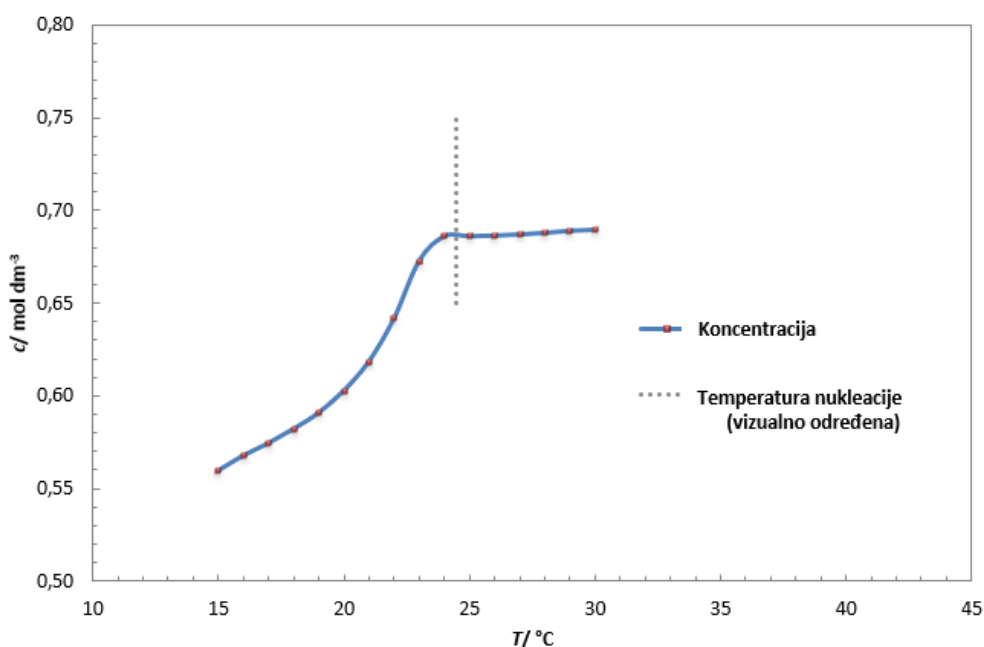
3.5. Određivanje koncentracije kalijevog sulfata u matičnoj otopini kristalizacije hlađenjem

S obzirom na to da je primijenjena metoda umjereno točna, u daljnjem dijelu rada, ona je primijenjena pri kristalizaciji K_2SO_4 iz matične otopine zasićene pri temperaturi od 30 °C. Kristalizacija se provodila hlađenjem otopine do 15 °C brzinom od 6 °C h⁻¹. U *Tablici 8* navedene su izmjerene vrijednosti temperature i provodnosti otopine tijekom procesa kristalizacije.

Tablica 8. Eksperimentalne vrijednosti parametara procesa kristalizacije

<i>T</i> / °C	<i>κ</i> / mS cm ⁻¹
30	119,6
29	117,7
28	115,7
27	113,7
26	111,7
25	109,7
24	107,7
23	103,9
22	97,8
21	92,8
20	88,8
19	85,3
18	82,2
17	79,2
16	76,3
15	73,2

Primjenom *izraza 17c* izračunata je koncentracije matične otopine iz provodnosti i temperature otopine prikazane u *Tablici 8*, te je rezultat prikazan na *Slici 16*. Iz slike se uočava da je prilikom hlađenja koncentracija matične otopine konstantna, tj. da nema koncentracijskih promjena koje bi ukazivale na nukleaciju i rast kristala, a koji neizbježno uzrokuju njezino smanjenje. Dakle, iako je otopina prezasićena pri temperaturama nižim od 30 °C pad koncentracije se zbiva tek pri 24 °C. Ovo zapravo ukazuje da je temperatura nukleacije 24 °C, a metastabilno područje od 30 do 24 °C. Pad koncentracije ukazuje na rast nastalih nukleusa i sekundarnu nukleaciju. Na slici je također označena vizualno određena temperatura nukleacije, koja je za oko 0,5 °C viša od one određene konduktometrijski.



Slika 16. Konduktometrijski određena promjene koncentracije kalijevog sulfata tijekom šaržne kristalizacije hlađenjem

Iz navedenog se može zaključiti da je konduktometrijska metoda manje osjetljiva za detekciju temperature nukleacije od vizualne, zbog čega će ova metoda biti predmetom daljnjih istraživanja. U njima bi se također sagledao i utjecaj koncentracije čvrstih čestica u matičnoj otopini na točnost i preciznost ove metode.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih eksperimentalnih ispitivanja te dobivenih rezultata, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Ovisnosti električne provodnosti o koncentraciji otopine kalijevog sulfata, pri zadanim temperaturama u području od 15 do 35 °C, mogu se iskazati baždarnim jednadžbama koje su za ispitivano područje koncentracija od 0,40 do 0,72 mol dm⁻³ linearne.
2. U svrhu izvedbe korelacijske jednadžbe koja povezuje električnu provodnost koncentraciju i temperaturu potrebno je prvo definirati ovisnost provodnosti o koncentraciji, potom ovisnost iste o temperaturi, što je moguće primjenom metode modificirane linearne regresije. Konačan oblik jednadžbe, tj. definiranje konstante proporcionalnosti temelji se na izjednačavanju korelacijske jednadžbe za izračunavanje provodnosti s eksperimentalno određenim vrijednostima ove veličine.
3. Za koncentracijsko područje od 0,40 do 0,72 mol dm⁻³ te temperaturno područje od 15 do 35 °C, korelacijska jednadžba koja povezuje električnu provodnost, koncentraciju i temperaturu otopine kalijevog sulfata glasi: $\kappa_{\text{EXP}} = K \cdot c^{0,8475} \cdot T^{0,453}$.
4. Točnosti primijenjene metode, definirana određivanjem relativne pogreške, za ispitivano koncentracijsko i temperaturno područje je u rasponu od -0,1131 % do 3,9216 % čime se ova metoda može smatrati umjereno točnom. Standardno odstupanje odabrane metode, izraženo standardnom devijacijom, iznosi od 0,00539 do 0,00861 mol dm⁻³.
5. Na temelju promjene koncentracije matične otopine tijekom kristalizacije kalijevog sulfata hlađenjem, određene primijenjenom metodom, moguće je odrediti temperaturu nukleacije i širinu metastabilnog područja otopine.
6. Kako bi se potpuno definirala točnost i preciznost i u uvjetima rasta kristala, tj. uz prisustvo čvrstih čestica, metodu je potrebno naknadno ispitivati.

6. POPIS KARTICA I SIMBOLI

b - brzina hlađenja otopine/ $^{\circ}\text{C h}^{-1}$

c - koncentracija otopine/ mol dm^{-3}

c_s – koncentracija otopine pri temperaturi zasićenja T_s / mol dm^{-3}

c^* - koncentracija matične otopine zasićene pri temperaturi nukleacije T^* / mol dm^{-3}

C – električna vodljivost/ S

E_r – točnost/ %

G – konstanta konduktometrijske ćelije/ cm^{-1}

I – jakost struje/ A

n – broj mjerenja

N – brzina vrtnje miješala/ o. min^{-1}

r – koeficijent relacije

R – električni otpor/ Ω

T – temperatura/ $^{\circ}\text{C}$

T_s – temperatura zasićenja otopine/ $^{\circ}\text{C}$

T^* - temperatura nukleacije/ $^{\circ}\text{C}$

Grčka slova

Δc_{max} – maksimalno postignuta prezasićenost otopine/ $^{\circ}\text{C}$

ΔT_{max} – maksimalno postignuto pothlađenje otopine/ $^{\circ}\text{C}$

κ – električna provodnost otopine/ mS cm^{-1}

σ – standardno odstupanje koncentracije/ mol dm^{-3}

7. LITERATURA

1. F. Zhang, K. Du, L. Guo, Y. Huo, K. He, B. Shan, Progress, problems, and potential of technology for measuring solution concentration in crystallization processes, *Measurement*, **187** 2022, 110328.
2. URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=29921> (26. 6. 2023.)
3. URL: <http://pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/k/spojevi.html> (26. 6. 2023.)
4. Y. A. Mubarak, Integrated process for potassium sulfate and a mixture of ammonium chloride/potassium sulfate salts production, *Int. J. Eng. Technol.*, **7 (1)** 2018, str. 185-197.
5. URL: <https://cdn1.byjus.com/wp-content/uploads/2019/03/potassium-sulfate-formula.png> (26. 6. 2023.)
6. URL: <https://th.bing.com/th/id/R.553fb289331ffff80b7572ed76cff760?rik=rjy6xCr8e2A8qQ&pid=ImgRaw&r=0> (26 .6. 2023.)
7. J. P. Kardum, Šaržna kristalizacija kalijeva sulfata hlađenjem iz vodene otopine, *Kem. Ind.*, **58 (12)** 2009, str. 589-595.
8. W. L. McCabe, J. C. Smith, P. Harriott, Unit operations of chemical engineering, McGraw-Hill, New York, 2001, 902-941.
9. J. W. Mullin, Crystallization, *Butterworth-Heinemann*, Oxford, 1993, str. 186-179.
10. J. Ulrich, C. Strege, Some aspects of the importance of metastable zone width and nucleation in industrial crystallizers, *J. Cryst. Growth*, 237–239 2002, str. 2130–2135
11. URL: <https://www.crystallizationsystems.com/news/crystal16-crystallinepv-your-perfect-tools-for-crystal-shape-engineering/> (1. 7. 2023.)
12. A. Čavlina, Utjecaj procesnih parametara na granulometrijska svojstva memantin hidrogen sulfata u procesu šaržne kristalizacije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Diplomski rad, 2015.

13. *M. Šolić*, Konduktometrija, Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku, Završni rad, 2021.
14. *H.-S. Cha, S.-H. Hwang, D.-H. Kim, H.-I. Kwon, S.-H. Song*, Wheatstone bridge based offset cancelling method utilizing a JFET as a voltage-controlled resistor, *Measurement*, **186** 2021
15. *E. Pungor, R. Belcher, L. Gordon*, Oscillometry and conductometry, Tehnički fakultet u Veszpremu, 1965, str. 178-179
16. *Nj. Radić, L. Kukoč*, Uvod u analitičku kemiju, 1. dio, Redak 2013., str. 1-13. URL: <https://soldered.com/hr/learn/kkm-hx711-load-cell/> (19. 7. 2023.)